

## 公開特許公報

## 特 許 願

昭和47年2月29日

特許庁長官 井土武久...殿

1. 発明の名称 センチャクサイ  
ガラス2. 発明者 ヨンカイア・トウオウチヨウ  
住 所 三重県伊勢市東部町 1-1-1 三重化成株式会社  
セラミックイング ケモロジカル  
技術開発室 42研究室内  
氏 名 タカハシ サトシ  
タカハシ サトシ (ほか4名)

3. 特許出願人

住 所 400-6014 代田区赤坂の内二丁目3番1号

名 称 (6015) 三重化成株式会社

(氏名) 代文治郎

XXXXXX

4. 代理人 T107

住 所 東京都渋谷区赤坂1丁目9番15号

日本自動車会館

氏 名 (6015) 井土武久 田島平吉

電話 585-2556 (ほか1名)



⑪特開昭 48-89236

⑬公開日 昭48(1973)11.21

⑫特願昭 47-20224

⑭出願日 昭47(1972)2.29

審査請求 未請求 (全8頁)

府内整理番号 ⑮日本分類

6737 48	24 J64
6692 40	250C111.212
7100 45	263C111

## 明細書

## 1. [発明の名称]

接着剤

## 2. [特許請求の範囲]

接着剤成分として、(1)5.5~9.4.5重量%のエチレンと(2)5~3.5重量%の酢酸ビニルと(3)0.5~1.0重量%のグリシジルエステルとよりなるエチレン-酢酸ビニル-グリシジルエステル三元共重合体を含有することを特徴とする接着剤。

## 3. [発明の詳細な説明]

本発明はエチレン-酢酸ビニル-グリシジルエステル三元共重合体を接着成分として含有する接着剤に関する。

近年各種樹脂を応用した接着剤が製造され、各競にわたる用途に対し優れた性能を示すにいたつ

てゐるが、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂はその非極性的な性質のため接着が困難であり、ポリオレフィン樹脂に対する接着剤として未だ充分満足し得るものは得られていない。

更に、強度上昇、軽量化、断熱、防音等の効果を得るためにポリオレフィン等の樹脂と金属、木材、繊維等との複合物あるいは複合材料が数多く開発されつつあるが、これらはいずれも樹脂と素材との接着が技術上の課題であり、ポリオレフィン樹脂と木材間の接着剤あるいはポリオレフィン、そのものの接着性向上が求められる。

本発明の目的は金属、木材、繊維、樹脂等の無機あるいは有機物質用の接着剤、特にポリオレフィンに対する接着性が高く、それ故に、ポリエチ

レン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂相互を、または、それらのポリオレフィン樹脂と金属、木材、紙類、樹脂等の無機あるいは有機物質とを速い接着力で接着することのできる熱可塑性接着剤を提供することである。

上記本発明の目的は、55~94.5質量%のエチレンと5~35質量%の酢酸ビニルと0.5~1.0質量%のグリシジルエステルよりなるエチレン-酢酸ビニル-グリシジルエステル三元共重合体を接着剤として使用することにより達成される。

高圧法ポリエチレンの接着性を改良して接着剤として使用できるようにする方法として特公昭46-4752に示される如く高圧法によつてポリエチレンを製造する際あらかじめエチレンにア

トが知られており、製品中に未反応グリシジルエーテルモノマーが残存することは特に食品分野等への使用には好ましくない。そればかりでなく大量のグリシジルエステルを過量の高圧法ポリエチレンを製造する方法で管状反応器により共重合させようするとグリシジルエステルの速い反応速度のために反応管が閉塞して共重合体の製造を進めること自体できなくなってしまう。

エチレン-グリシジルエステル2元共重合体を接着剤として使用しようとする試みは、これらの点からも制約をうける。

本発明によれば、エチレンとグリシジルエステルの外に、第3共単体として酢酸ビニルを共重合させたエチレン-酢酸ビニル-グリシジルエステル三元共重合体が、特にポリエチレン、ポリブ

特開 昭48-09236(2)  
クリル酸あるいはメタアクリル酸のグリシジルエステル等、モノマー中にエポキシ基を持つビニルモノマーを添加共重合する方法が知られている。

しかしながら、本発明者らの研究によれば、エチレンとグリシジルとの共重合体はポリエチレンに比較し接着力の上昇は認められるが、用途によつては接着力は未だ不充分であり、特にポリオレフィン等難接着性物質に対する接着力は満足すべきものではない。また、エチレンにグリシジルエステルを共重合させてポリエチレンの接着力の上昇を図るために多量のグリシジルエステルを共重合せねばならないが、この場合、生成した共重合体中には未反応残存共単体が、共重合体のグリシジルエステル成分の含有量に比例して多くなる。一般にグリシジルエステルは毒性であるこ

ロビレン等の難接着性ポリオレフィン樹脂の接着剤として極めて優れた接着性を示すことが明らかにされた。更に驚くべきことには、共重合体中のグリシジルエステル成分の含量は1.0質量%以下のような少量、特に2~5質量%のよう、エチレン-グリシジルエステル二元共重合体では、エチレン重合体の接着性を殆んど改良できないような少量で、充分満足すべき程度の接着性を有することがわかつたのである。

特公昭45-21391にはエチレン-ビニルエステル-グリシジルエステル三元共重合体が記載されているが、該特公昭45-21391の発明は、エチレン-ビニルエステル-グリシジルエステル三元共重合体を含むガラスの中間膜として使用するものであつて、第3の共重合成分とし

てビニルエステルを含有することにより、エチレン-グリシジルエステル共重合体のガラスに対する接着性を改善するものではない。ビニルエステル成分は、共重合体の透明性を改善するために含有されているものである。

本発明において、第3の共重合成分として酢酸ビニルを含有せしめることによりエチレン-グリシジルエステル二元共重合体の接着性が上昇する理由は明らかではないが、5%以上のビニルエステルが共重合することにより生成共重合体中のエチレン基とビニルエステル基とが何らかの相互作用を起すことにより接着力に対し相乗効果が生じたことによるものと考えられる。

本発明のポリオレフィン樹脂用接着剤に使用される三元共重合体の組成は、前記にしてグリシ

特開 昭48-89236 (3)  
ルエステルを0.5%~10%、ビニルエステルを5%~35%含有し残りがエチレンである。

共重合体中のグリシジルエステルの含有量が、0.5重量%より少ないと、ボリオレフィン樹脂に対し満足すべき接着を示さない。0.5重量%以上の含有量では、接着力だけの観点からすれば多ければ多い程よく、その含有量の上昇に比例して接着力の増加をもたらすが、10重量%以上含有せしめる場合には、共重合体の製造上好ましくない結果を生じる。

即ち重合体中に10%以上のグリシジルエステルを含有させ得るだけのモノマーを反応系内に添加した場合グリシジルエステルとエチレンとの共重合速度の相違のために反応系は極めて不安定となり、しばしば反応器の閉塞を起すことになる。

この傾向はビニルエステルが共存する場合の方がより強い。これらの観点からも、グリシジルエステルの含有量は2~5重量%が好適である。

また、ビニルエステルは前述の如く5重量%以上共重合させることにより、初めて接着強度の相乗効果をもたらすものであり、それ以上の含有量は用途により決定される。しかしながら35重量%以上のビニルエステルを共重合させた場合にはグリシジルエステルの遮蔽移動効果と相俟つてもはや分子量の調整は困難となり実質的には製造不可能となる。これらの理由により本発明において特定するグリシジルエステル、ビニルエステル含有量の範囲が必要である。

本発明の接着剤に使用されるエチレン-酢酸ビニル-グリシジルエステル三元共重合体は通常の

高圧法ポリエチレン製造施設をそのまま使用して製造することができる。管型反応器及び槽型反応器(オートクレーブ)の何れをも使用することができますが、比較的低いグリシジルエステル含量の共重合体で高い接着力の共重合体を得るには、管型反応器の方が適している。なぜならば、管状反応器で得られる共重合体の方が槽型反応器で得られる共重合体よりも高い接着力を有するからである。その理由は明らかではないが、槽型反応器で得られる共重合体は均一な割合でグリシジルエステルを含有するのに対し管型反応器で得られる共重合体はグリシジルエステル含量の高い部分と低い部分があり、この高含量の部分の存在により高い接着性を示すものと思われる。

圧力500kg/cm<sup>2</sup>以上好ましくは1000kg/cm<sup>2</sup>

以上4000kg/cm<sup>2</sup>以下の圧力、反応温度100°C以上600°C以下の条件で管型あるいは槽型反応器を使用し、反応開始剤及び必要な場合には連鎖移動剤を含むエチレン、グリシジルエステル、ビニルエステルの混合物を通常の高圧法ポリエチレン製造法と同様の操作にて反応を行なわせるとができる。

特に管状反応器で重合を実施する場合には、グリシジルエステルをそのまま使用すると、重合容器の閉塞を招き、逆流して共重合体を製造することはできないが、あらかじめグリシジルエステル溶液に100ppm~1000ppmの重合防止剤を混入させた溶液にして重合を行なえば、逆流して共重合体を製造することができる。管状反応器の閉塞は光及び熱重合性のあるグリシジルエステルが

特開昭48-39236(4)  
反応器に入る迄に重合し、さわめて流动性の悪いグリシジルエステルのホモポリマーを生成することにより発生するものと考えられる。従つて、反応器に入る迄は重合を抑制し、反応器内にて効力を失う程度の重合防止剤をグリシジルエステルに混入することにより反応器の閉塞を防止し連続して共重合体を製造することができる。重合防止剤の添加量は100ppm~1000ppmが好適であり、200~500ppmが特に好ましい。100ppm以下では、重合防止効果が小さく、安定して共重合体を得ることが難しく、1000ppm以上重合防止剤を加えると重合防止剤の反応抑制効果のためにかえつて反応が不安定になる。又重合防止剤は毒性が強いためできるだけ少ない方が好ましい。ここで言う重合防止剤とは、一般に硬化防

止剤として使用されているもののうちで、核置換フェノールおよびビスフェノールであり、この場合各フェノール系核中にはヒドロキシ、カルボキシル、カルボニル、ニトロ、アミノ、アミノ低アルキル、低アルキルアミノ、低アルキル、低アルケニル及び低アルコキシ基から構成される群から選定した置換分が少くとも1個含まれる。特にフェノール系核上の置換分がメチルイソプロピル、ビニルヒドロキシ基が良好である。具体的には2,4,6-トリメチルフェノール、2,5ジイソプロピルフェノール、ハイドロキノンが特に好適である。

本発明に於て使用されるグリシジルエステルとはアクリル酸またはメタクリル酸あるいはエタクリル酸のグリシジルエステルである。

また本発明にて使用される反応開始剤としては分子状酸素有機過酸化物、アゾ化合物等從来知られている高圧法ポリエチレン製造用開始剤いずれも有効である。さらに本発明にて使用される連鎖移動剤は反応開始剤同様高圧法ポリエチレン製造に使用される連鎖移動剤いずれも有効である。

適當使用される反応開始剤及び連鎖移動剤の具体例を図示すれば次の通りである。

#### 反応開始剤：

分子状酸素、過酸化水素、過酸化タクロイル、過酸化ジプロピオニル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ第3ブチル、第3ブチルヒドロバーオキシド、過酸化トリメチルヘキサノイル、ジイソプロピルバーオキシジカーボネート、第3ブチルバーアセテート、及び第3ブチルバーアソブチレートを包

含する過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾイソブチルパレロニトリルを包含するアゾ化合物等。

遮熱吸熱剤：

エタン、プロパン、ブタン、ヘブタン、ヘキサン、ベンタノンのようなパラフィン炭化水素；プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、3-メチルブテン-1のようなローオレフイン；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、カーボンアルデヒドのようなアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロヘキサン、メチルイソプロピルケトンのようなケトン類；芳香族炭化水素；塩素化炭化水素等。

本発明により得られる3元共重合体は熱可塑性

特開 昭48-89236(5)であること、溶剤に可溶であること等の性質を利用してことにより用途に従い各種の使用方法が可能である。即ち高圧法ポリエチレン同様フィルム成形性は極めて良く得られるフィルムを被接着物質間におき加熱接着することが可能であり、またホットメルト法による接着も有効である。更には酢酸ビニル含有量、メルトイソデックスを調整することにより、トルエン、キシレン等の溶剤に容易に溶解することより、溶液接着剤あるいはこれらの溶液又は共重合体を水中に分散させた水性エマルジョン接着剤としても使用可能である。またエポキシ樹脂用硬化剤等の使用により化学架橋も可能である。エポキシ樹脂の硬化剤として既に知られた多くの化合物は何れも使用できる。これらの硬化剤の具体例をあげれば次の通りである。

ジエチレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ローメチルベンジルアミン、トリメチルアミノメチルフェノール、及び三弗化硼酸アミン等のようなポリアミン類；ビペリジン及びピリジンのような複雑環状アミン類；メタフェニレンジアミン及びジアミノフェニルスルホン等のような芳香族アミン類；無水マレイン酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ドラシルコハク酸無水物等のような酸無水物。

この様に接着に対し各種の手法が採用できることにより、本3元共重合体の用途が極めて広くその工業的価値は高い。

即ち、本発明の接着剤はポリオレフィンとの接着力が特に強く、ポリオレフィン樹脂とポリオレフィン樹脂の複合体ポリオレフィン樹脂とアルミ

ニウム及び鉄等のような金属との複合体、例えば、アルミニウムサンドイッチ板、電線被覆用アルミニウム-ポリエチレン複合箔、ポリエチレン内面被覆鋼管；ポリエチレンとナイロンとの複合体、例えばコンテナーパック；等のような、ポリオレフィン又はポリオレフィンと他の基材とからなる複合体例えばポリエチレン-ポリプロピレン二層ラミネーション又はポリエチレン-テトロンラミネーション用の接着剤として特に有用であるばかりでなく、木材と木材との接着剤例えば合板用接着剤、あるいは金属と金属例えばアルミニウムとアルミニウムの接着剤、などのポリオレフィン以外の物質どうしにも優れた接着性を示す。

またポリオレフィン樹脂の印刷性、接着性改良剤としてポリオレフィン樹脂に配合して使用する

ことともできる。

次に本発明の実施例と比較例をあげ本発明の與する効果を具体的に説明する。

### 実施例 1

#### (1) エチレン共重合体の製造

内径 5 mm、長さ 42 mm の管型反応器にエチレンを 3.25 kg/Hr、酢酸ビニルを 5.3 kg/Hr、ハイドロキゾンを 200 ppm 含むグリシンジルメタアクリレート 0.37 kg/Hr 及び重合開始剤として酸素を導入し、圧縮機にて 2400 kg/cm<sup>2</sup> に昇圧した。反応温度をジャケット熱媒温度で調整し、最高温度が 266 °C になる様に調整しながら連続的に重合した。得られた共重合体は分り器にて未反応ガスと分離され系外に取出される。酢酸ビニル含量が 16.1 重量%、グリシンジルメタアクリレート含量

記載と同じ方法で接着強度を測定した。剥離強度は 19.3 kg/in であり接着強度は良好であつた。

(2) 厚さ 2 mm のステンレス板と厚さ 0.5 mm のポリエスチル（液状）との間に厚さ 1 mm の上記(1)によつて製造された 3 元共重合体を挿入し上記(1)と同じ方法で剥離強度を測定したところ、 23.7 kg/in であり、接着強度試験はポリエスチルの基材が切れた。

#### 比較例 1～3

エチレン、酸素、重合防止剤を含むグリシンジルエスチル及び検討する第三共重合体及び必要ならば反応調整剤の混合物を圧縮機にて所定の圧力を昇圧し、内径 5 mm、長さ 42 mm の管型反応器に導入し、ジャケット熱媒温度にて、反応温度を調整

が 5.8 重量%、エチレンが 7.8 1 重量% の 3 元共重合体が転化率 16.8 % の割合で得られ、そのマルトイソテックスは 3.9 dg/min であつた。

#### (2) 接着強度の測定

(1) 厚さ 2 mm の鋼板と厚さ 2 mm のポリプロピレンシートの間に厚さ 2 mm の上記(1)によつて製造された 3 元共重合体を挿入し、温度 165 °C、圧力 1 kg/cm<sup>2</sup> にて 2 分間ホットプレスし、巾 1 インチの試験片を作成し、オートグラフ剥離試験機にて剥離強度を測定したところ 15.6 kg/in であり、接着強度は良好であつた。

(2) 厚さ 2 mm のエチレン-プロピレン-ノルマルネン三元共重合体による加硫ゴムと厚さ 1.5 mm の優質塩化ビニル樹脂の間に厚さ 2 mm の上記(1)によつて製造された 3 元共重合体を挿入し、上

しながら連続的に重合する。得られた重合体は分離器にて未反応ガスと分離され系外に取出される。得られた結果は表 1 に収録め示した。

### 実施例 2

比較例 1～3 と全く同様の方法にて重合を行なつた。

結果は表 1 に収録められている。

比較例 1～3 と実施例 2 とを比較することにより、エチレン-酢酸ビニル-グリシンジルエスチル共重合体が特に接着性に優れることがわかる。

表 1

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 2
試験エチレンガス量 kg/Hr	3.2.5	3.2.5	3.2.5	3.2.5
試験グリシルメタクリレート量 kg/Hr	0.3.7	0.3.7	0.3.7	0.3.7
ハイドロキノン当量 (X1) ppm	200	200	200	200
第三成分名	アクリル酸エチル メチル	メタクリル酸 メチル	アクリル酸 エーテル	酢酸ビニル
成膜量 kg/Hr	0.3.9	0.3.5	0.4.2	1.6
反応最高温度 °C	263	258	265	266
反応圧力 kg/cm <sup>2</sup>	2400	2400	2400	2400
試験樹脂 成膜率	成膜率	成膜率	成膜率	成膜率
硫化率	17.5	18.2	18.6	19.7
メルトインデンクス dg/min	4.8	5.2	4.6	4.8
グリシルメタクリレート当量 直換量	5.5	5.3	5.3	4.9
第三成分当量 直換量	5.2	5.1	5.8	5.3
成膜速度 (X2) kg/m <sup>2</sup> /min	1.8	1.2	1.6	4.3

X1 グリシルエステルに対するセル密度

X2 厚さ5mmの高密度ポリエチレン板の中央に厚さ2mmの試験板を挿入し、温度150°C  
圧力5kg/cm<sup>2</sup>にてプレス板巾1mmの試験片を作製し剝離強度を測定した。

## 比較例 4~9

エチレン、酸素及び場合により共単量体、反応剤接觸剤の混合物を比較例1~3と同じ方法にて重合を行なつた。得られた結果は表2に取纏めた。

## 実施例 3~8

実施例2と全く同様の方法にて重合を行なつた。

結果はいずれも表2に取纏め示した。

## 実施例 7, 8

反応器が内容積1.5lの攪拌機付オートクレープを使用する他は、比較例と同様の方法にて重合した。

表2より、エチレンの単独重合(比較例4)よりもエチレン-グリシルメタクリレート共重合体(比較例6, 7)エチレン-酢酸ビニル共重合体(比較例5)の方が接着性に優れているが、

エチレン-酢酸ビニル-グリシルメタクリレート3元共重合体の方が更に接着力は増加すること、酢酸ビニル含有量が5%以上となることにより飛躍的に接着力の増加がみられる(実施例3~8)こと、従来困難であつたアルミニウムと高密度ポリエチレンの接着が可能になつたこと(実施例3~8)、本発明の3元共重合体は更に合板等2種の接着剤としても使用できること(実施例4)エンジニアリング樹脂であるナイロンの接着も可能であること(実施例3, 4, 7)、管型槽型いずれの反応器にても同様の接着力を有する共重合体が得られること等が明らかである。

	比較例 4	5	6	7	8	9	実施例 3	4	5	6	7	8
反応器	管状	管状	管状	管状	管状	管状	管状	管状	管状	管状	槽型	槽型
供給エチレンガス量 kg/Hr	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5	32.5
供給酢酸ビニル量 kg/Hr	—	5.7	—	—	1.1	1.1	1.6	5.3	8.0	5.4	5.6	5.7
供給グリシンジルメタクリレート量 kg/Hr	—	—	0.16	0.37	0.15	0.41	0.40	0.37	0.34	0.42	0.18	0.30
バイドロキノン添加量 *1 ppm	—	—	200	200	200	200	200	200	200	200	150	150
反応(最高)温度 °C	273	265	268	270	272	265	268	268	258	262	242	240
反応圧力 kg/cm²	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2100	2100	2100
反応開始剤	酸素	酸素	酸素	酸素	酸素	酸素	酸素	酸素	DTBP <sup>*5</sup>	酸素	DTBP	DTBP
転化率 %	23.5	19.8	18.7	17.8	20.9	19.7	19.7	16.8	16.1	15.8	15.2	15.2
メルトインデックス dg/mm <sup>3</sup>	4.2	5.1	4.8	4.7	3.7	4.3	4.8	3.9	7.0	8.8	4.2	6.3
酢酸ビニル含有量 重量%	—	16.3	—	—	3.4	3.6	5.3	16.1	21.2	16.2	15.8	15.3
グリシンジルメタクリレート含有量 重量%	—	—	2.7	5.5	2.2	5.8	5.9	5.8	5.5	7.0	3.0	5.1
接着力度 A *2 kg/in	0	5	7	9	8	14	45	42	46	48	38	41
接着力度 B *3 g/2cm	0	300	1050	1550	—	2250	5300	5950	—	6200	5150	—
接着力度 C *4 kg/cm²	4.8	4.4	—	5.1	—	5.8	—	9.3	—	—	—	8.7

\*1 グリシンジルエステルに対するモル濃度

\*2 厚さ 0.5 mm のアルミニウム板と厚さ 5 mm の高密度ポリエチレンとの間に厚さ 2 mm の樹脂を挿入し温度 150 °C 壓力 5 kg/cm² にてプレス後巾 1 インチの試験片を作成し剥離強度を測定した。

\*3 厚さ 50 μ のナイロンフィルムの中間に厚さ 100 μ の樹脂を挿入し温度 165 °C 壓力 10 kg/cm² にてプレス後巾 2 mm の試験片にて剥離強度を測定した。

\*4 ラワン材を使用し厚さ 50 μ の樹脂フィルムを温度 140 °C 壓力 30 kg/cm² にてプレス接着後 JAS 規格温冷水浸漬試験により接着強度を測定した。

\*5 過酸化第 3 プチル

## 5.添付各項の目録

- (1) 明細書 1通  
(2) 委任状 1通

## 6.前記以外の発明者または代理人

## (1) 明細書

ヨクカイチ トウホウチヨウ  
住所 三重県四日市市東邦町 1番地  
ミヅシユカ ジュウカイハツ ケンキュウショウ  
三共油化株式会社技術開発部第 2 研究所内  
スギモト マンオ  
杉本 俊男

田上タケオ  
姓名 田 武  
在所 ヨクカイチ トウホウチヨウ  
ミヅシユカ ジュウカイハツ ケンキュウショウ  
三共油化株式会社技術開発部第 2 研究所内  
氏名 石崎弘  
石崎 弘

上原アキラ  
姓名 代  
在所 カワハラアキラ

住 所 東京都新宿区赤坂 1 丁目 9 号 15 号  
日本石油株式会社  
氏名 (7367) 伊丹士 実、坂久良